

Петренко Дмитрий Сергеевич

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИЭФИРОВ
2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

Научный руководитель:

Клушин Виктор Александрович,
кандидат технических наук

Официальные оппоненты:

Ольхов Анатолий Александрович,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник научной лаборатории «Перспективные композиционные материалы и технологии», профессор базовой кафедры «Химии инновационных материалов и технологий» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова», г. Москва

Воронина Светлана Юрьевна,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник научной лаборатории «Высокомолекулярные соединения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева», г. Красноярск

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань

Защита диссертации состоится «06» ноября 2026 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.308.03 при ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Главный корпус, Центр общественных инициатив КБГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова. (<https://diser.kbsu.ru>).

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 360004, КБР, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.308.03 (e-mail: azamat-z@mail.ru).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 года

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Жанситов А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время современный мир стал полностью зависим от полимерных и композиционных материалов. Они глубоко вошли в нашу повседневную и профессиональную жизнь. Без них немыслимы все отрасли современной промышленности, такие как машино-, судо- и авиастроение, сельское хозяйство, бытовая техника и электроника и т.д. Закономерно, что производство данных материалов занимает огромную долю промышленности. По данным исследования компании NeoAnalytics, проведенного в феврале-марте 2024 года, по итогам 2023 года объем российского рынка композитных материалов составил более 110 млрд. рублей, годовые темпы роста оценивались в районе 10-15 %.

В то же время, глубоко проникнув во все сферы нашей жизни, полимерные и композиционные материалы оказывают большое негативное воздействие на природу и создают немало экологических проблем. Проявляется это в том, что природа обильно загрязняется как отходами на стадии производства полимерных соединений, так и при их дальнейшей переработке и утилизации. Полимеры имеют длительное время распада и содержат в своем составе некоторые токсичные вещества, выделяющиеся в окружающую среду при деструкции. Для производства полимеров используются природные ископаемые, такие как нефть, газ и уголь, являющиеся основным источником углеродосодержащего сырья. Эти источники являются не только невозобновляемыми, но их использование для производства полимеров способствует ускоренному накоплению диоксида углерода в атмосфере.

Исходя из вышесказанного, уже сейчас стоит задуматься о поиске восполняемых источников углеродного сырья и производстве на их основе более экологичных полимеров и композиционных материалов. Одним из путей решения сложившейся проблемы может стать использование растительной биомассы, поскольку она является основным источником возобновляемого углерода, а также натуральных волокон, применяемых в качестве армирующих наполнителей полимерных композиционных материалов (ПКМ). Полученные на основе натуральных компонентов ПКМ называются биопластиками. Армированные натуральными волокнами биопластики давно уже имеют свою нишу в различных отраслях промышленности, например, в автомобильной: во внутренней отделке машин, различных панелях, сидениях, бамперах и т. д. Однако, при производстве подобных материалов все так же используются связующие на основе соединений, полученных в результате переработки нефтяного сырья. Поэтому, исследования, направленные на получение связующих на основе возобновляемого углеродного сырья, прежде всего, растительной биомассы, имеют высокую актуальность и способствуют продвижению концепции замкнутого углеродного цикла.

Степень разработанности темы исследования. С конца 19 века было известно о 5-гидроксиметилфурфуроле (5-ГМФ) как о промежуточном продукте, получаемом при синтезе левулиновой кислоты из природных сахаров, но способов его получения с приемлемыми выходами в то время разработано не было. В начале нашего столетия 5-ГМФ стал активно исследоваться как возможная альтернатива ископаемому сырью для получения различных химических веществ (А.А. Rosatella, S.P. Simeonov, Y. Su, H.M. Brown, X. Huang, X. Zhou). В России исследования по получению, модификации и применению 5-ГМФ связаны с именами академика В.П. Ананикова, профессоров О.А. Кравченко, В.М. Чернышева, Н.В. Смирновой, В.Е. Тарабанько и др. Одним из продуктов переработки 5-ГМФ является 2,5-фурандикарбоновая кислота (ФДКК). Научное сообщество увидело в ней природную замену терефталевой кислоты (S.E. Davis, B.N.

Zope, R.J. Davis, E. Gubbels, L. Jasinska, C.E. Koning, A.F. Sousa, C. Vilela, A.C. Fonseca, M. Matos, J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie). ФДКК в основном использовали для получения предельных полиэфиров, таких как полиэтиленфураноат (ПЭФ) в качестве альтернативы полиэтилентерефталату (ПЭТ). Малоизученным остается вопрос использования ФДКК для получения новых связующих, в частности, непредельных полиэфирных смол, для композиционных материалов, а также изучение свойств ПКМ на основе этих связующих, что и стало объектом исследования в данной работе.

Целью работы является разработка научно-технологических основ получения непредельных полиэфирных смол с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовление волокнистых композиционных материалов конструкционного назначения.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Исследование процесса полиэтерефикации 2,5-фурандикарбоновой кислоты при синтезе непредельных полиэфирных смол, таких как полиэфирмалеинат и полиэфир-уретанакрилат и определение оптимальных технологических параметров, для получения материалов с высокими физико-механическими свойствами;
- Исследование химической структуры полученных связующих и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфир-уретанакрилата методами ЯМР и ИК-спектроскопии;
- Изготовление композиционных материалов на основе синтезированных полиэфирмалеинатов и полиэфир-уретанакрилатов, армированных непрерывными волоконными наполнителями;
- Выявление зависимости физико-механических свойств полученных композиционных материалов от типа армирующих волокон и природы связующего;
- Разработка принципиальной технологической схемы получения полиэфир-уретанакрилатного связующего на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
- Разработка принципиальной технологической схемы пропитки тканевого армирующего материала полиэфир-уретанакрилатным связующим.

Научная новизна работы

1. Предложен новый подход и разработаны научно-обоснованные технологические решения синтеза непредельных полиэфиров, таких как полиэфирмалеинат и полиэфир-уретанакрилат, а именно, впервые для этой цели была использована 2,5-фурандикарбоновая кислота, полученная из возобновляемого растительного сырья, что способствует продвижению концепции экономики замкнутого цикла;
2. Установлены химические структуры полиэфир-уретанакрилата и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях его синтеза, на основании чего предложена последовательность химических процессов формирования полимерной цепи, что позволяет варьировать свойства связующего;
3. Выявлены зависимости физико-механических свойств композиционных материалов на основе полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата от типа армирующих волокон: добавление к стекло- и углеволокну хлопковой ткани, обладающей повышенной адгезией к связующему, увеличивает прочность при разрыве композиционных материалов, полученных с применением полиэфир-уретанакрилата, на 11 % и 53 % соответственно;
4. Установлено, что полимерные композиционные материалы на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата, армированные натуральными, синтетическими и минеральными наполнителями превосходят в 1,3-2,8 раз по прочности при разрыве и в 2,2-5,1 раза по прочности при изгибе аналогичные характеристики материалов,

изготовленных с применением неперелых полиэфирных смол на основе малеинового ангидрида, что является следствием повышения прочности матрицы за счет наличия уретановых связей, а также повышенной адгезии наполнителя к разработанному связующему.

Теоретическая и практическая значимость

Ценность научных работ состоит в выявлении принципиальной возможности синтеза и разработке научных и технологических основ получения новых связующих на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты с варьируемыми свойствами, такими как вязкость и прочность при разрыве и изгибе, что позволяет создавать на их основе композиты с высокими эксплуатационными характеристиками и решать очень важную проблему получения экологических материалов с использованием возобновляемого сырья, что способствует продвижению концепции экономики замкнутого цикла.

Установленные оптимальные параметры и разработанные технологические рекомендации получения полиэфир-уретанакрилатного связующего, а также выявленные закономерности влияния типа наполнителя на эксплуатационные характеристики материала и предложенный способ комбинирования разных наполнителей могут послужить основой для последующего применения в промышленных масштабах и оптимизации процессов производства материалов с заданными свойствами.

Разработанные технологические рекомендации по получению полиэфир-уретанакрилата на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты внедрены в производственном процессе ООО «ХимИнжиниринг» в качестве связующего для изготовления компаундов для укладки наливных покрытий для пола.

Методология и методы диссертационного исследования

Для диссертационного исследования методологической основой послужили современные теоретические представления о неперелых полиэфирных смолах и композиционных материалах на их основе, экспериментальные результаты российских и зарубежных исследователей, такие как исследования реологических и физико-механических свойств неперелых полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе. В соответствии с поставленной целью и задачами данной диссертационной работы структуру и физико-механические свойства неперелых полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе исследовали с помощью следующих методов, таких как ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия, изучение водопоглощения и прочностных характеристик при разрыве и изгибе.

Положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования процесса полиэтерификации 2,5-фурандикарбоновой кислоты и оптимального соотношения исходных компонентов, с получением материалов с необходимыми физико-механическими свойствами;
- Результаты определения химической структуры полученных связующих и промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях синтеза;
- Результаты исследования влияния типа наполнителя и связующего на физико-механические свойства композиционных материалов на основе неперелых полиэфиров 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
- Разработанные технологические основы и принципиальная схема синтеза ПЭУА на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты.

- Разработанные технологические рекомендации и принципиальная схема пропитки тканевого армирующего материала непредельным полиэфирным связующим, синтезированным на основе возобновляемого сырья.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы базируется на большом объеме экспериментальных исследований, согласованности с основными научными положениями, разработанными ведущими учеными в области синтеза и исследования свойств высокомолекулярных соединений, в частности, полиэфирных смол, и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности, а также широким обсуждением результатов исследований на научных конференциях различного уровня. При проведении исследований использовались современные физико-химические методы с применением сертифицированного оборудования, в том числе оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ), НИИ «Нанотехнологии и новые материалы».

Личный вклад соискателя. Лично автором работы проведены: анализ научной литературы по теме исследований, разработка и реализация методик синтеза непредельных полиэфирных смол с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты, получение на их основе композиционных материалов, исследование физико-механических свойств разработанных непредельных полиэфирных смол и композиционных материалов на их основе, интерпретация полученных результатов, подготовка материалов к опубликованию. Постановка целей и задач исследования, анализ полученных результатов, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

Лично соискателем получены следующие научные результаты:

1. Предложен новый подход получения непредельных полиэфиров с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты;
2. Исследована химическая структура полученных связующих и промежуточных соединений, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфируретан-акрилата методами ЯМР и ИК-спектроскопии;
3. Изготовлены композиционные материалы на основе синтезированных полиэфирмалеинатов и полиэфир-уретанакрилатов, армированных непрерывным волоконным наполнителем;
4. Исследованы физико-механические свойства полученных композиционных материалов (прочность при разрыве и изгибе, плотность, водопоглощение, термические свойства);
5. Разработаны технологические рекомендации и принципиальная схема синтеза ПЭУА на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты и пропитки тканевого армирующего материала полученным связующим.

Плановый характер работы

Диссертация выполнялась в соответствии с научным направлением университета «Теоретические основы ресурсосберегающих химических технологий, создания перспективных материалов, способов преобразования энергии и защиты окружающей среды», утвержденного ученым советом ЮРГПУ (НПИ) 29 декабря 2021 г. протокол № 5, со стратегией научно-технологического развития Российской Федерации утвержденной указом Президента РФ от 28 февраля 2024 г. № 145), пункт 21 (б) «переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии способов ее передачи и хранения».

Исследования по теме диссертационной работы поддержаны Минобрнауки России в рамках государственного задания (соглашение № 075-03-2024-152/1 от 15 февраля 2024 года, шифр FENN 2024-0003).

Публикации и апробация работы. Результаты диссертационного исследования опубликованы в 20 научных работах (общим объемом 4,06 п.л., вклад соискателя 2,32 п.л.), из них работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК – 3 и зарубежных изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 2; патент Российской Федерации – 2; материалов всероссийских и международных конференций – 13.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных конференциях: «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, Россия, 2021), XVIII-XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, Россия, 2022-2025 гг.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка используемой литературы по данной теме, содержащий 225 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 130 страниц машинописного текста, включая 39 рисунков, 17 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы цель и задачи работы, актуальность исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе представлены общие сведения о композиционных материалах, описываются типы композиционных материалов в зависимости от типа матрицы. Особое внимание уделено полимерным композиционным материалам и областям их применения, таким как авиа-, судо- и автомобилестроение, и другим. Проанализированы имеющиеся в настоящее время виды полимерных матриц и армирующих волокон. Рассмотрено влияние исходных реагентов на свойства готовых продуктов. Также уделено внимание необходимости, с точки зрения стремления к экономике с «нулевым углеродным следом», замены полезных ископаемых на возобновляемое сырье. Рассмотрены ценные химические соединения, получаемые из возобновляемого сырья, в частности 2,5-фурандикарбоновая кислота, способная заменить терефталевую кислоту в производстве полиэфиров.

Во второй главе описаны методики получения и исследования свойств полимерных связующих и композиционных материалов на их основе.

Для подтверждения структуры полученных матриц проводились ^1H ЯМР исследования на спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) Bruker Avance Neo (300 МГц) с использованием CDCl_3 в качестве растворителя. Термические свойства были исследованы методами термогравиметрии (ТГ) с использованием устройства синхронного термического анализа STA 449 F5 (Netzsch, Германия). Исследование проводилось с подъемом температуры до 800 °С со скоростью нагрева 10 К/мин в токе He . Инфракрасные спектры (ИК) снимали на ИК-Фурье спектрометре Varian 640. Определение вязкости проводилось при помощи ротационного вискозиметра Fungilab SMART-L. У полученных композиционных материалов измеряли прочность при разрыве и изгибе на испытательной машине РЭМ 20. Также для композиционных материалов были измерены водопоглощение и плотность по ГОСТ Р 56652-2015 и ГОСТ 15139-69 соответственно.

В третьей главе представлены результаты синтеза новых полиэфирных связующих для композиционных материалов с описанием влияния содержания исходных компонентов на характеристики связующего, а также данные по изготовлению и изучению характеристик композиционных материалов на основе новых связующих.

Полиэфирмалеиновое связующее

Было изучено влияние соотношения кислотных компонентов в составе полиэфира (дикарбоновая кислота + малеиновый ангидрид). При добавлении ФДКК к другим кислотам (таблица 1, композиции 1-4, 6, 7, 9-11) свойства смол улучшаются. Наилучшими свойствами (вязкость, плотность, прозрачность) оказались непредельные полиэфирные смолы (НПС), синтезированные с использованием ДЭГ, ФДКК и МА в качестве кислотных компонентов (таблица 1, композиции 6 и 7). Соотношение компонентов подбиралось экспериментально.

На основе полученных смол были изготовлены композиционные материалы с использованием угле- и стеклоткани в качестве наполнителя и определены их механические свойства (таблица 2).

Таблица 1 – Мольные соотношения исходных компонентов

Компоненты	Номер композиции											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Этиленгликоль	1,1											
Диэтиленгликоль		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1				
Триэтиленгликоль									1,1	1,1	1,1	1,1
Малеиновый ангидрид	0,6	0,6	0,6	0,6	0,8	0,68	0,74	0,74	0,6	0,6	0,6	0,8
Фталевый ангидрид								0,26				
Адипиновая кислота	0,2	0,2							0,2			0,2
Себаценовая кислота			0,2		0,2					0,2		
ФДКК	0,2	0,2	0,2	0,4		0,32	0,26		0,2	0,2	0,4	

Таблица 2 – Прочностные характеристики композиционных материалов в зависимости от используемой композиции

Наполнитель	Прочность при разрыве, МПа											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Стеклоткань	120	143	145	148	120	310	355	211	60	42	45	48
Углеткань	78	94	99	102	79	205	227	156	53	40	37	42

Самые высокие прочностные свойства продемонстрировали образцы на основе связующего 7, в дальнейшем были изготовлены композиционные материалы на его основе с другими наполнителями. В таблице 3 приведены экспериментальные данные по влиянию типа наполнителя на прочностные свойства композиционных материалов на основе полиэфирмалеината 7 (ПЭМ 7).

Была предложена формула и схема синтеза ПЭМ 7 (рисунок 1), которая была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии (рисунок 2).

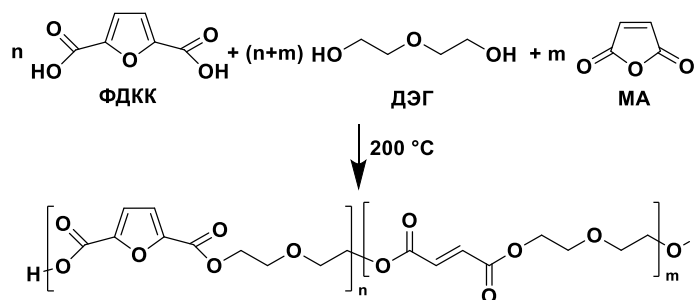


Рисунок 1 – Схема синтеза полиэфирмалеината 7 и его предполагаемая структура

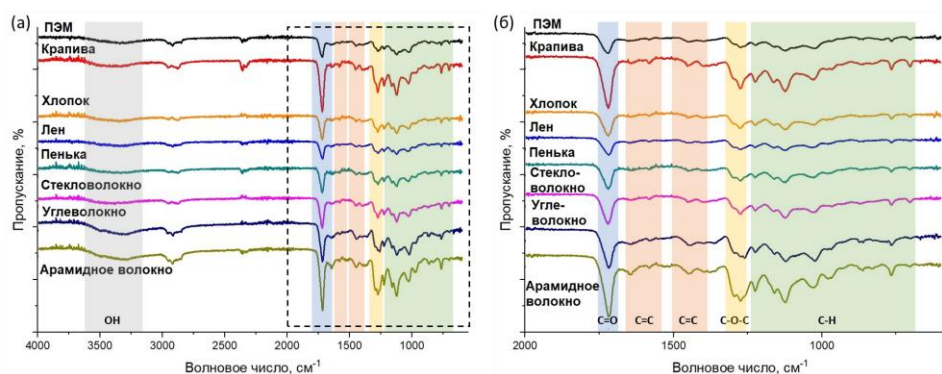


Рисунок 2 – ИК спектры композиционных материалов в диапазоне 4000 - 650 см⁻¹ (а) и увеличенных спектров в диапазоне 2000 - 650 см⁻¹ (б)

Таблица 3 – Свойства полученных композиционных материалов

Тип наполнителя	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при изгибе, МПа
Хлопчатобумажная ткань	34,0	13,6	39,0
Ткань из крапивы	30,0	8,4	34,0
Пеньковый жгут	24,0	4,8	57,0
Льняная ткань	46,4	9,9	35,0
Стеклоровинг	104,0	9,6	109,0
Углеровинг	376,0	17,7	232,0
Арамидный ровинг	511,0	19,7	81,0

Среди композиционных материалов на основе природных волокон наибольшей механической прочностью обладают материалы, изготовленные из льняной ткани (таблица 3). Для композиционных материалов на основе ткани из крапивы был достигнут предел прочности 30,0 МПа, что сопоставимо с результатами, полученными для композиционных материалов на основе коммерческого ненасыщенного полиэфира марки ПН-1 и ткани из крапивы (31,39 МПа). Установлено, что наибольшее сопротивление изгибу показали образцы, изготовленные с использованием углеровинга в качестве наполнителя, что свидетельствует о хорошей адгезии разработанного полиэфирного связующего к поверхности наполнителя.

Полиэфир-уретанакрилатные связующие

Была синтезирована и изучена новая полиэфир-уретанакрилатная (ПЭУА) смола с применением ФДКК. В результате варьирования соотношений исходных компонентов (таблица 4), ПЭУА и реактивного разбавителя (таблица 5) было определено, что соотношения исходных реагентов: ФДКК (2 моль) : ДЭГ (3 моль) : ТДИ (2 моль) : β-ГЭМАК (2 моль); и ПЭУА (60) : ММА (40) позволяют получить связующее с

оптимальными для дальнейшей переработки вязкостью – 280 мПа·с и пределом прочности при разрыве 27,0 МПа.

Таблица 4 – Зависимость кажущейся вязкости раствора ПЭУА по ротационному вискозиметру при температуре ($20 \pm 0,5$) °С и предела прочности полимера после отверждения от мольного соотношения компонентов

№	Мольное соотношение ФДКК : ДЭГ : ТДИ : β-ГЭМАК	Кажущаяся вязкость раствора ПЭУА в ММА, мПа·с	Предел прочности при разрыве, МПа
1	1 : 2 : 2 : 2	115	18,3
2	2 : 3 : 2 : 2	280	27,0
3	3 : 4 : 2 : 2	710	23,1
4	4 : 5 : 2 : 2	2500	20,2
5	5 : 6 : 2 : 2	гель	14,1

* Массовое соотношение ПЭУА : ММА - 60 : 40

Таблица 5 – Зависимость кажущейся вязкости раствора ПЭУА по ротационному вискозиметру при температуре ($20 \pm 0,5$) °С и предела прочности полимера после отверждения от соотношения ПЭУА : ММА

№	Массовое соотношение ПЭУА : ММА	Кажущаяся вязкость раствора ПЭУА в ММА, мПа·с	Предел прочности при разрыве, МПа
1	70 : 30	3500	21,0
2	65 : 35	1200	23,5
3	60 : 40	280	27,0
4	55 : 45	180	26,8
5	50 : 50	145	26,2

Установлено, что при замене толуилنديизоцианата (ТДИ) на метилendifенилдиизоцианат (МДИ), вязкость полиэфиров составила 340 мПа·с, а предел прочности при разрыве отвержденного связующего - 25,0 МПа. Добавление глицерина, в количестве 5 мол. % к ДЭГ на стадии синтеза олигоэфира увеличивает вязкость смолы до 460 мПа·с и предел прочности при разрыве до 26,4 МПа. Дальнейшее увеличение количества глицерина приводит лишь к возрастанию вязкости смолы до 510 мПа·с.

Для установления структуры полученного олигомера и установления механизма процесса, была проведена ЯМР-спектроскопия реакционной массы на каждой стадии синтеза (рисунок 3), а также ИК-спектроскопия сшитого полимера (рисунок 4).

На ЯМР спектрах стадии синтеза олигоэфира обнаружены следующие пики: 4,44/4,51 м.д. (с) относящийся к водороду при двойной связи фуранового кольца; 3,8/3,87 м.д. (с) относящийся к водородам -CH₂-O- группы; 3,6/3,67 м.д. (д, J = 5,3 Гц) относящийся к водороду концевых гидроксильных групп олигоэфира, также на ЯМР спектре состава с добавлением глицерина появляется пик 5,32 м.д. (с) относящийся к водороду -CH-O- группы.

На ЯМР спектрах, полученных на стадии взаимодействия олигоэфира и ТДИ, появляются пики: 4,27/4,34 м.д. (с) относящийся к водороду -NH- группы; 7,03/7,05 м.д. (с) относящийся к водородам в сопряженных связях бензольного кольца; 2,23/2,29 м.д. (с) относящийся к водородам метильной группы, а 3,6/3,67 м.д. (д, J = 5,3 Гц) относящийся к водороду гидроксогруппы на концах олигоэфира не обнаруживается, что свидетельствует о протекании реакции между диизоцианатом и олигоэфиром.

На ЯМР спектрах, полученных на третьей стадии синтеза, появляются пики характерные для β-ГЭМАК: 5,55/5,62 м.д. (с) и 6,1/6,17 м.д. (с) относящиеся к винильной

группе; 4,35/4,44 м.д. (с) относящийся к водородам -CH₂-O- группы; 1,9/1,98 м.д. (с) относящийся к водородам метильной группы.

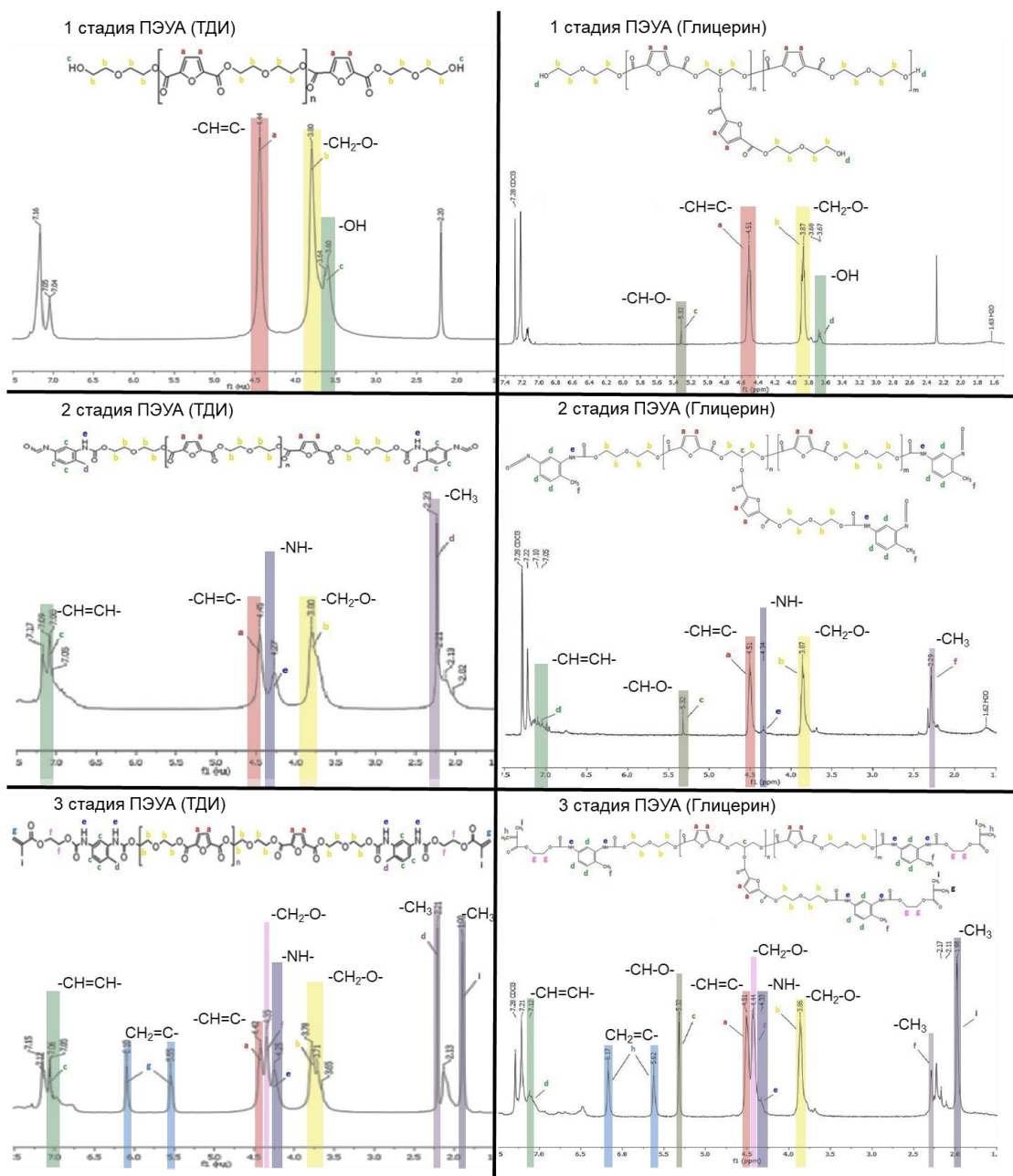


Рисунок 3 – ЯМР-спектры ПЭУА по стадиям синтеза

Полосы поглощения в ИК-спектре натуральных волокон (джут, лен, крапива, хлопок) практически идентичны и содержат определенные полосы при 3330, 2920, 1426, 1372, 1313, 1158, 1104, 1051, 1028 и 896 см⁻¹, соответствующие типичным целлюлозным структурам.

Спектры сшитого ПЭУА и композиционных материалов на его основе содержат выраженную широкую полосу поглощения при 1720 см⁻¹, что соответствует валентным колебаниям связи C=O в составе сложноэфирной группы. Полоса при 1595 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи C=C ароматических колец, а полоса около 1530 см⁻¹ связана с деформационными колебаниями связи N-H уретановых групп. В диапазоне 1300-1000 см⁻¹ наблюдаются валентные колебания связи C-O. Валентные и

деформационные колебания C–H проявляются при $3000\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, 1450 см^{-1} , 1370 см^{-1} и 760 см^{-1} . Анализ показал отсутствие свободной группы NCO в диапазоне $2240\text{--}2275\text{ см}^{-1}$. В целлюлозной структуре природных волокон присутствует широкая полоса поглощения гидроксильной группы при 3330 см^{-1} , интенсивность которой снижается после введения ПЭУА, в то время как, интенсивность и резкость полосы карбонильной группы при 1720 см^{-1} увеличивается.

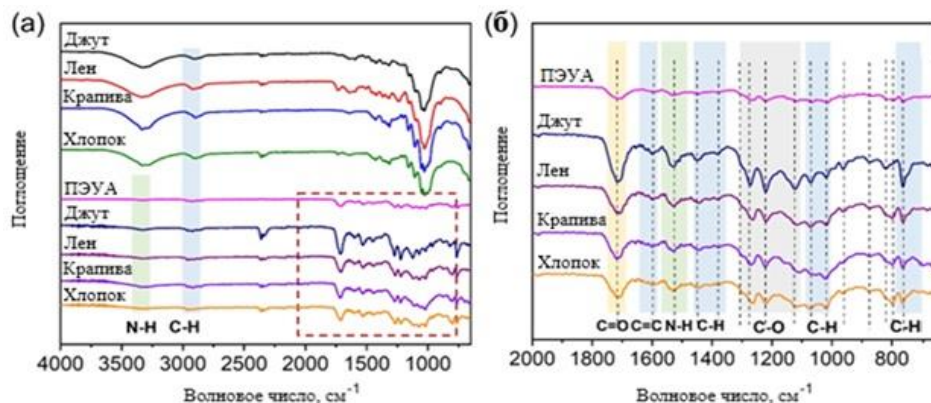


Рисунок 4 – ИК-спектры натуральных волокон, сшитого ПЭУА (ТДИ) и композиционных материалов в диапазоне $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (а) и увеличенных спектров в диапазоне $2000\text{--}650\text{ см}^{-1}$

Для изучения термостабильных свойств, полученных композиционных материалов, был проведен термогравиметрический анализ (ТГА), результаты которого представлены на рисунке 5.

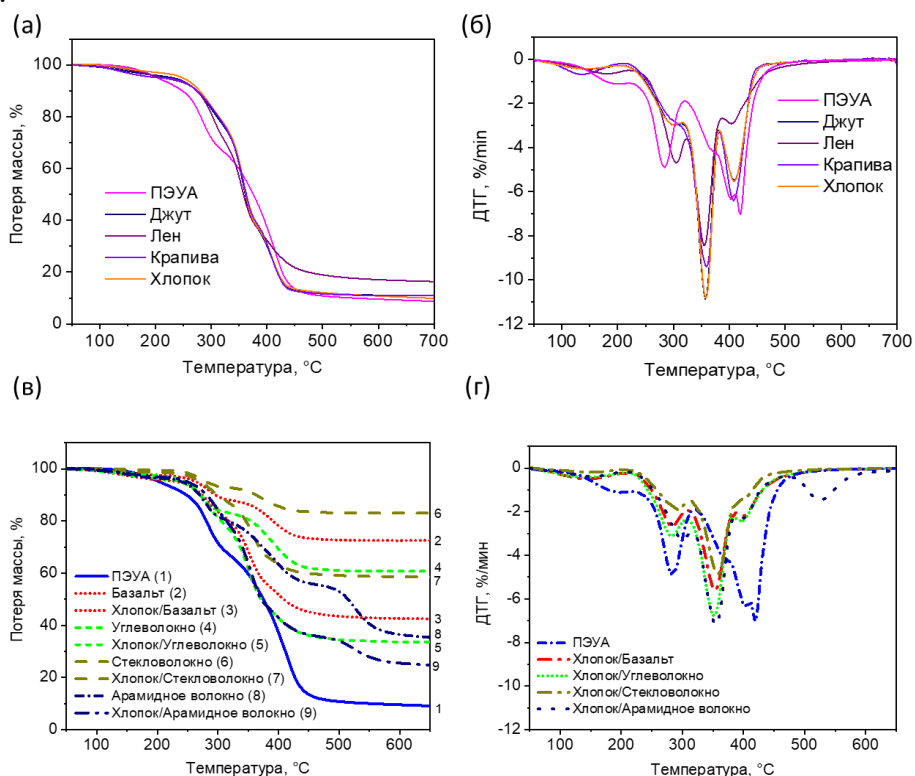


Рисунок 5 – Кривые ТГА (а, в) и ДТГ (б, г) сшитого ПЭУА и армированных волокном композиционных материалов в атмосфере азота при скорости нагрева 10 °C/мин

Как видно из полученных данных (рисунок 5), в интервале температур $190\text{--}230\text{ °C}$ наблюдается потеря массы сшитого ПЭУА, связанная с выделением летучих компонентов

и непрореагировавших мономеров. При 200-250 °С начинается термическое разложение полимера, сопровождающееся испарением летучих веществ и непрореагировавших мономеров. Потеря массы в диапазоне 250-300 °С преимущественно обусловлена деструкцией полиакрилатных звеньев ПЭУА. В интервале 300-450 °С происходит дальнейшее разложение материала, которое может быть связано с деструкцией уретановых связей. При температуре выше 450 °С наблюдается окончательное разрушение поперечных связей, свидетельствующее о полной термической деградации полиметилметакрилатных цепей.

Анализ данных показывает, что влияние армирующих компонентов на термические характеристики композиционных материалов зависят от типа волокон. Для материалов, армированных натуральными и синтетическими волокнами, характерны меньшие значения $T_{50\%}$ и зольного остатка при 600 °С, вследствие того, что основным компонентом данных волокон является целлюлоза, подвергающаяся термическому разложению на твердый остаток и газы, такие как диоксид углерода, при температуре 250-400 °С. В то время как минеральные волокна практически не разлагаются в этих условиях, что способствует большей термической стабильности и количеству зольного остатка.

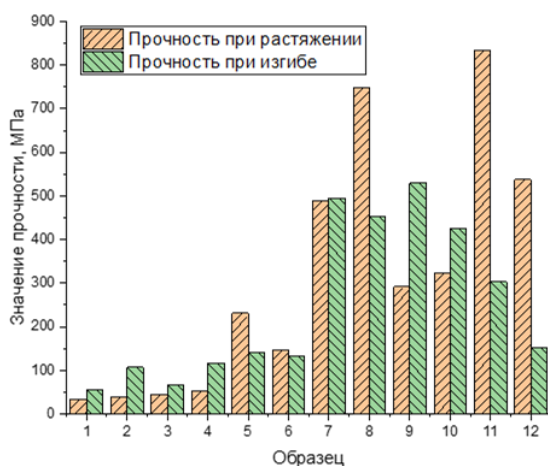


Рисунок 6 – Прочность композиционных материалов ПЭУА (ТДИ): 1 – Джут, 2 – Лен, 3 –Крапива, 4 – Хлопок, 5 – Базальт, 6 – Хлопок/Базальт, 7 – Углеволокно, 8 – Хлопок/Углеволокно, 9 – Стекловолокно, 10 – Хлопок/Стекловолокно, 11 – Арамидное волокно, 12 – Хлопок/Арамидное волокно

У всех изготовленных образцов были исследованы механические свойства, а именно прочность при разрыве и изгибе. Полученные данные представлены на рисунках 6, 8-11. У всех образцов с натуральными волокнами наблюдался боковой излом по всей ширине образца, но ни в одном образце не было обнаружено нарушения адгезии.

В литературе сообщается, что режим хрупкого разрушения композиционных материалов является характеристикой эффективного сцепления между полимерной матрицей и наполнителями. Для синтетических волокон был характерен разрыв с рваными краями, а также в плоскости композиционного материала. Это можно объяснить высокой прочностью синтетических волокон в сравнении с адгезионным взаимодействием между матрицей и волокнами.

Более детальный анализ поверхности разрушения при растяжении, полученных при испытании образцов был выполнен с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рисунок 7).

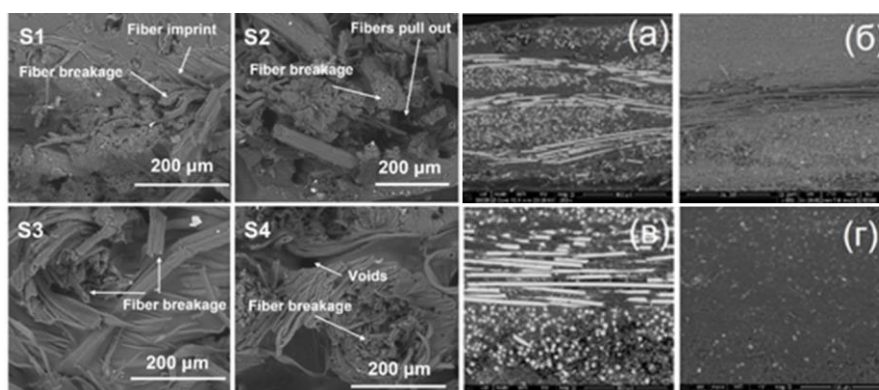


Рисунок 7 – СЭМ изображения торцов композиционных материалов, изготовленных с использованием ткани из джута (S1), льна (S2), крапивы (S3), хлопка (S4), а также базальтового (а), угле- (б), стекло- (в) и арамидного (г) волокон в качестве наполнителя

Методом СЭМ установлено, что достаточно высокая механическая прочность композиционных материалов обусловлена хорошей совместимостью смолы и наполнителя наряду с равномерным распределением связующего в композиционном материале. Результаты СЭМ подтверждают, что разрыв волокон при разрушении является преобладающим для армированных композиционных материалов ПЭУА.

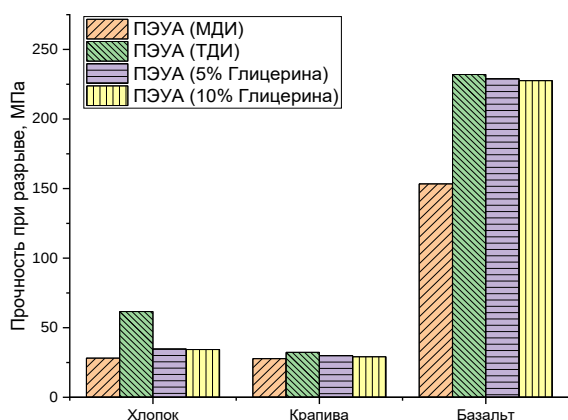


Рисунок 8 – Сравнение прочности при разрыве композиционных материалов ПЭУА

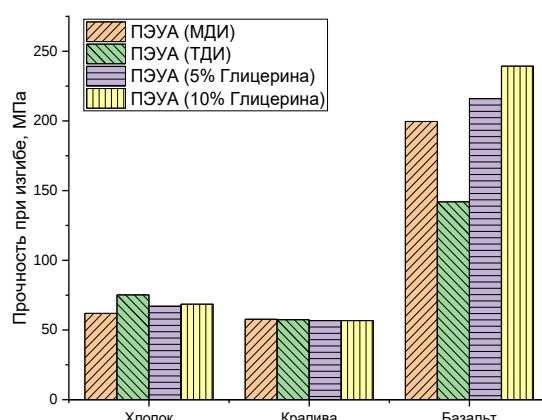


Рисунок 9 – Сравнение прочности при изгибе композиционных материалов ПЭУА

При сравнении прочностных характеристик различных ПЭУА матриц (рисунки 8, 9) можно сказать, что наибольшей прочностью при разрыве обладают композиционные материалы ПЭУА, полученные с использованием ТДИ, что связано с высокой прочностью самой матрицы. Наибольшим значением прочности при изгибе обладают композиционные материалы ПЭУА, полученные с добавлением 10 % глицерина, что можно объяснить повышенной жесткостью матрицы вследствие более разветвленной структуры.

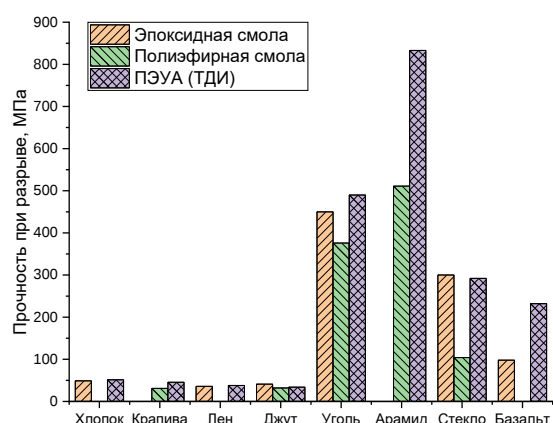


Рисунок 10 – Сравнение прочности при разрыве композиционных материалов ПЭУА с другими матрицами

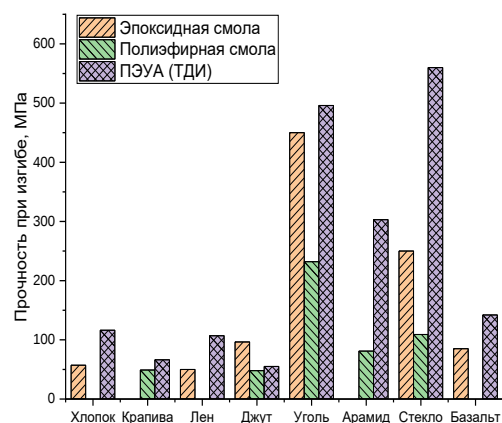


Рисунок 11 – Сравнение прочности при изгибе композиционных материалов ПЭУА с другими матрицами

На рисунках 10, 11 представлены сравнительные прочностные характеристики композиционных материалов с ПЭУА, непредельной полиэфирной и эпоксидной матрицей. Как можно видеть из графиков, ПЭУА матрица по прочностным свойствам сопоставима с эпоксидной смолой, а в ряде случаев превосходит её. Так, наибольшие значения прочности при изгибе наблюдаются у композиционных материалов, полученных на основе угле-, стекло- и базальтовой ткани, а также хлопкового и льняного полотна, при использовании в качестве связующего ПЭУА.

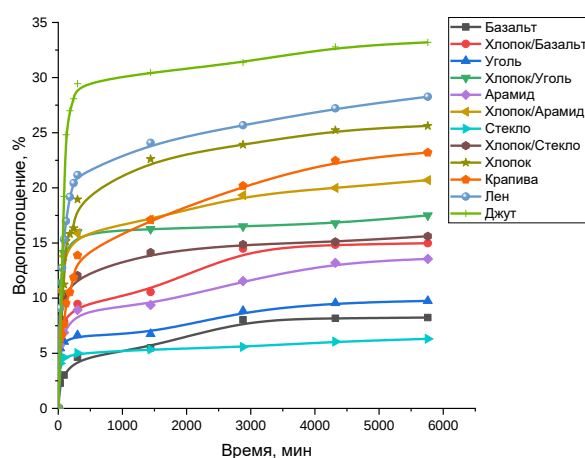


Рисунок 12 – Кривые водопоглощения композиционных материалов ПЭУА (ТДИ)

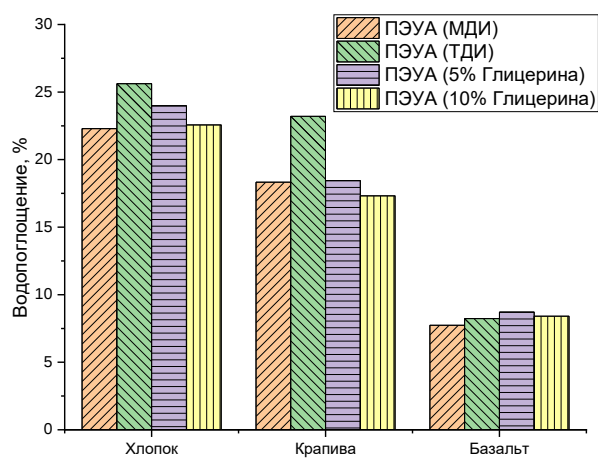


Рисунок 13 – Сравнение водопоглощения композиционных материалов ПЭУА

Данные по водопоглощению полученных композиционных материалов представлены на рисунках 12, 13. Из полученных данных видно, что больше всего впитывает воду композиционный материал с джутом в качестве наполнителя, закономерно, что меньше всего впитывают воду композиционные материалы на основе синтетических волокон. Как ожидалось, при добавлении целлюлозного волокна в полимерную композицию водопоглощение гибридного композиционного материала возрастает, что связано с большей гидрофильностью природных волокон по сравнению с синтетическими. Водопоглощение ПКМ с гибридным наполнителем углеволокно/бязь, продемонстрировавшего наилучшие прочностные характеристики, составило 17,6 %, что

характерно и для других гибридных композиционных материалов с добавлением натуральных волокон. При сравнении водопоглощения композиционных материалов с различной ПЭУА матрицей (рисунок 13), значения варьируются в низких пределах, наименьшим значением преимущественно обладают композиционные материалы с матрицей ПЭУА (МДИ).

Добавление к стекло- и углеволокну хлопчатобумажной ткани приводит к увеличению предела прочности при разрыве композиционных материалов на 11,0 и 53,0 %, соответственно. При этом механические свойства, достигаемые для композиционного материала углеволокно/бязь, сопоставимы с характеристиками ПКМ, армированного арамидным волокном. Визуальный анализ зоны повреждения при растяжении образцов ПКМ с использованием минеральных и синтетических наполнителей свидетельствует о преимущественном характере их разрушения в виде отслоения волокон от полимерной матрицы. При добавлении хлопковой ткани, обладающей более высокой адгезией к ПЭУА связующему, к угле- и стекловолокнистым наполнителям, нагрузка более равномерно распределяется между наполнителем и связующим, что приводит к увеличению прочности композиционного материала. Для таких композиционных материалов характерно разрушение, сопровождающееся разрывом волокон.

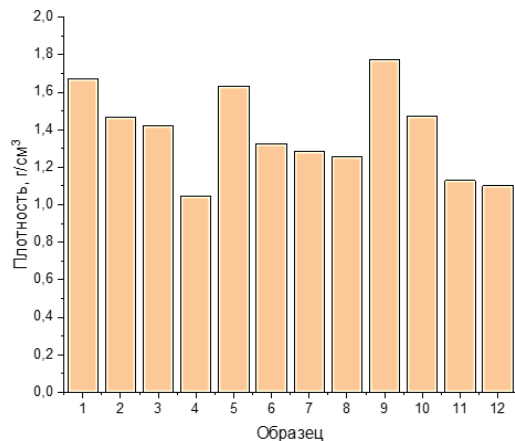


Рисунок 14 – Плотность композиционных материалов ПЭУА/ТДИ: 1 – Джут, 2 – Лен, 3 – Крапива, 4 – Хлопок, 5 – Базальт, 6 – Хлопок/Базальт, 7 – Углеволокно, 8 – Хлопок/Углеволокно, 9 – Стекловолокно, 10 – Хлопок/Стекловолокно, 11 – Арамидное волокно, 12 – Хлопок/Арамидное волокно

К основным преимуществам использования ПКМ, содержащих как натуральные, так и синтетические наполнители, относят возможность сочетания легковесности с сохранением высокой прочности. Снижение плотности позволяет уменьшить вес изделий, изготовленных из композиционных материалов, и освободить часть мощности двигателя для полезной нагрузки в автомобильной и авиационной технике. Показано, что плотность гибридных композиционных материалов с использованием синтезированной ПЭУА смолы в качестве полимерного связующего снижается по сравнению с моноволоконными композиционными материалами на 2–20 % в зависимости от типа используемого волокна (рисунок 14).

В четвертой главе описаны принципиальные технологические схемы синтеза ПЭУА (рисунок 15) и пропитки тканевого армирующего материала (рисунок 16).

Для синтеза ПЭУА выбран периодический метод в реакторе с якорной мешалкой. Были рассчитаны нормы загрузки исходных реагентов на 1 тонну готового продукта (таблицы 6-8).

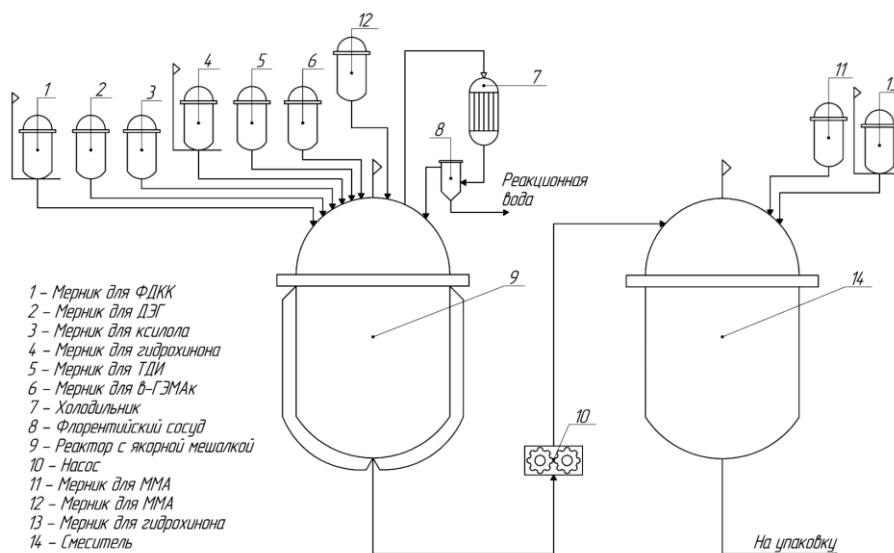


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема синтеза ПЭУА

Согласно принципиальной технологической схеме (рисунок 15), процесс осуществляется следующим образом:

Стадия полиэтерификации ДЭГ и ФДКК:

Из мерников 2 и 3 в реактор 9, снабженный якорной мешалкой, поступает ДЭГ и ксилол, после чего при перемешивании в реактор из мерника 1 загружается ФДКК в количестве, указанном в таблице 11. Реакционную смесь медленно нагревают до 215 °С. Пары ксилола и реакционной воды поступают в холодильник 7 и их конденсат собирается в флорентийском сосуде 8. На протяжении всей стадии поликонденсации контролируют уровень ксилола в флорентийском сосуде, который должен постоянно находиться на уровне перетока в реактор.

Производят выдержку реакционной смеси при температуре 215 °С. Во время нагрева и в первые 2 часа выдержки реакционную воду каждые 20 минут сливают через сбросной кран флорентийского сосуда.

Таблица 6 – Нормы загрузки на стадию получения полиэфира (на тонну готового продукта).

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		К-во вещ-ва, Кмоль
				техн.	100 %	
1	ДЭГ	106	99,0	160,60	159,00	1,50
2	ФДКК	156	99,0	156,00	156,00	1,00
3	Ксилол	106,17	техн.	55,00	55,00	0,24
Итого:				371,60	370,00	

Ориентировочное количество воды, которая должна выделиться во время синтеза – 36 кг на тонну готового продукта.

Первую пробу реакционной массы на анализ для определения кислотного числа отбирают через 6 часов после начала выдержки. Затем пробы реакционной массы для проверки кислотного числа отбирают каждые три часа.

Процесс считают законченным, если кислотное число основы не превышает 15 мг КОН/г.

После достижения требуемого показателя кислотного числа реактор охлаждают до 60 °С.

Стадия модификации полиэфир ТДИ и β-ГЭМАк.

В реактор к полиэфиру из мерника 5 подают рецептурное количество ТДИ (таблица 12). Проводят выдержку реакционной смеси при температуре 55-60 °С. По прошествии трех часов производят отбор пробы реакционной массы для определения массовой доли изоцианатных групп. Далее пробы отбирают каждый час. Процесс ведут до достижения массовой доли изоцианатных групп не более 9,5 %.

Таблица 7 – Нормы загрузки на стадии модификации полиэфир толуилендиизоцианатом и β-гидроксиэтилметакрилатом (на тонну готового продукта).

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		Кмоль
				техн.	100%	
1	Полиэфир	558,0	83,61	335,60	280,60	0,503
2	ТДИ	174,2	техн.	174,20	174,20	1,000
3	β-ГЭМАк	130,0	техн.	130,00	130,00	1,000
4	Гидрохинон	110,1	техн.	0,10	0,10	0,001
5	Ксилол	106,17	техн.	5,00	-	0,047
Итого:				644,90	584,90	

После достижения указанного значения в реактор из мерника 4 загружают гидрохинон в рецептурном количестве (таблица 12). Перемешивают реакционную массу в течение 20 минут. Затем из мерника 6 в реактор поступает β-ГЭМАк (таблица 12) и продолжают выдержку при температуре 55-60 °С. Процесс ведут до достижения массовой доли свободных изоцианатных групп не более 1,0 %.

Стадия растворения ПЭУА смолы в метилметакрилате.

Данную стадию технологического процесса проводят в смесителе 14. В него из мерника 11 загружают метилметакрилат в количестве 80 % от рецептурного и гидрохинон из мерника 13 (таблица 13). Далее в смеситель 14 при постоянном перемешивании перекачивают полиэфир-уретанакрилат из реактора 9 с помощью шестиренчатого насоса 10. Температура смолы в реакторе во время перекачивания должна находиться на уровне 65-70 °С. После окончания перекачивания реактор охлаждают в течение 20 минут подачей оборотной воды в рубашку. Затем в реактор 9 из мерника 12 загружают оставшееся количество метилметакрилата, перемешивают в течение 30 минут и перекачивают шестеренчатым насосом 10 в смеситель 14 промывая линию.

Таблица 8 – Нормы загрузки на стадии растворения ПЭУА в ММА (на тонну готового продукта).

№ п/п	Наименование сырья	Мол. масса	Масс. доля, %	Масса, кг		К-во вещества, Кмоль
				техн.	100 %	
1	ПЭУА	1166	91,4	644,90	584,90	0,502
2	ММА	100,12	техн.	400,00	400,00	3,995
3	Гидрохинон	110,1	техн.	0,10	0,10	0,001
Итого:				1045,00	985,00	

Готовое связующее перемешивают в течение 2 часов и отбирают пробу, которая должна быть однородной и прозрачной. В противном случае перемешивание продолжают, отбирая пробы каждые 30 минут.

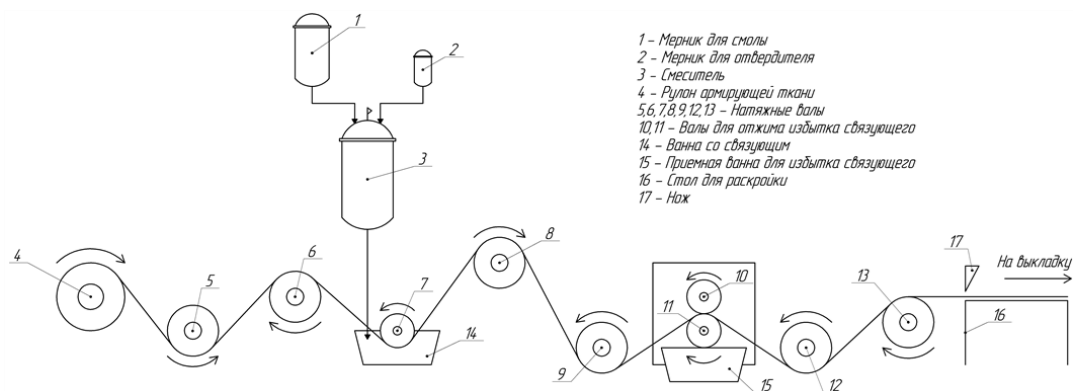


Рисунок 16 – Принципиальная технологическая схема пропитки тканевого армирующего материала

Согласно представленной выше схеме, пропитка армирующего материала выглядит следующим образом:

В смеситель 3 поступает смола и отвердитель из мерников 1 и 2 соответственно. После перемешивания связующее поступает в ванну 14. Армирующий материал из рулона 4 проходит через натяжные валы 5,6 и поступает в ванну со связующим 14, после чего через натяжные валы 8,9 поступает в узел для удаления избытка смолы, отжимающейся валами 10,11 и попадающей в приемную ванну 15. Затем материал проходит через натяжные валы 12,13 и попадает на стол для раскройки 16, где ножом 17 отрезается необходимое количество материала. Отрезанный материал отправляется на дальнейшую выкладку.

Данный способ предварительной пропитки позволяет не только повысить производительность, за счет снижения времени необходимого для пропитки армирующего материала, но и снизить расход связующего и стандартизировать его содержание в готовом изделии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведены исследования, направленные на получение новых полимерных связующих на основе возобновляемого сырья, изучение их свойств и использование в качестве матриц для создания композиционных материалов с последующим исследованием их физико-механических свойств. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Впервые изучены технологические особенности синтеза непредельных полиэфиров, а именно полиэфирмалеината и полиэфир-уретанакрилата, на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты, получаемой из возобновляемого растительного сырья, что способствует продвижению экономики замкнутого цикла.
2. Показана принципиальная возможность получения связующих с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты, применение которых приводит к получению композиционных материалов с более высокими физико-механическими свойствами, чем аналогичные материалы на основе коммерческих непредельных полиэфиров;
3. С применением методов ЯМР и ИК-спектроскопии определены структуры полученных полимеров и промежуточных продуктов, образующихся на разных стадиях синтеза полиэфир-уретанакрилата.
4. Установлено, что для синтеза полиэфирмалеината на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты оптимальными являются следующие мольные соотношения исходных соединений: 1,1 (диэтиленгликоль) : 0,74 (малеиновый ангидрид) : 0,26 (2,5-фурандикарбоновая кислота), позволяющие получить связующие, приводящие к

композиционным материалам с прочностью при разрыве и изгибе до 511 МПа и 232 МПа соответственно, что не уступает аналогичным показателям материалов на основе полиэфиров с фталевым ангидридом.

5. Установлено, что для полиэфир-уретанакрилата на основе ФДКК оптимальным являются следующие мольные соотношения исходных соединений: 2 (2,5-фурандикарбоновая кислота) : 3 (диэтиленгликоль) : 2 (толуилиндиизоцианат) : 2 (β-гидроксиэтилметакрилат), позволяющее получить связующее с высокой механической прочностью при разрыве 27 МПа и оптимальной вязкостью 280 мПа·с.
6. Установлено, что при синтезе полиэфир-уретанакрилата замена изоцианатного компонента – толуилиндиизоцианата на метилendifенилдиизоцианат – приводит к увеличению вязкости до 340 мПа·с и снижению прочности при разрыве до 25 МПа; добавление глицерина в количестве 5 мол. % к диэтиленгликолю на стадии синтеза олигоэфира, также негативно влияет на вязкость (460 мПа·с) и предел прочности при разрыве (26,4 МПа). Дальнейшее увеличение количества глицерина приводит к росту вязкости смолы до 510 мПа·с. и незначительному снижению прочности при разрыве до 26,0 МПа. Однако наряду с этим происходит увеличение жесткости отвержденной смолы, что способствует повышению прочности при изгибе материалов, армированных минеральным наполнителем.
7. Установлено, что прочность при разрыве и изгибе композиционных материалов с полиэфир-уретанакрилатной матрицей выше, чем у материалов с классическими неперелыми полиэфирными связующими. Так, для углепластика на основе разработанного полиэфир-уретанакрилата прочность достигла 489,9 МПа и 495,5 МПа, при разрыве и изгибе соответственно, тогда как углепластик на основе разработанного полиэфирматеината показал меньшую прочность (при разрыве 376 МПа, при изгибе 232 МПа).
8. Композиционные материалы с разработанными связующими соответствуют стандартам водопоглощения для материалов на основе коммерческих полимерных матриц. Комбинирование синтетических и растительных волокон во время изготовления композиционных материалов позволяет снизить плотность материалов на 2-20 % без существенного снижения прочности, что можно использовать для облегчения готовых изделий.
9. Разработаны технологические рекомендации и принципиальные технологические схемы синтеза полиэфир-уретанакрилата с использованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты и изготовления на его основе композиционных материалов, армированных тканевым наполнителем.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в международные системы цитирования Web of Science и Scopus

1. Klushin V. Unsaturated polyester resins and fiber-reinforced polymer composites from plant biomass / Klushin V., Shabliy E., **Petrenko D.** // Key Engineering Materials. – 2020. – V. 869. – P. 169-174.
2. **Petrenko D.** Natural fiber reinforced biomass-derived poly (ester-urethane-acrylate) composites for sustainable engineering applications / Petrenko D., Klushin V., Zelenskaya A., Yatsenko A., Sotnikov A., Ulyankina A., Smirnova N. // Journal of Polymer Research. – 2022. – V. 29. – №. 12. – P. 503.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. **Petrenko D.S.** Composite materials based on biorenewable polyestermaleinate / Petrenko D.S., Klushin V.A., Yatsenko A.N., Faddeev N.A., Ulyankina A.A. // University News. North-Caucasian Region. Technical Sciences. – 2021. – no. 4. – pp. 93 – 99. – <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2021-4-93-99>.
2. **Petrenko D.S.** Polymer composite materials based on a binder from renewable raw materials: the effect of a filler on the physical and mechanical properties / Petrenko D.S., Klushin V.A., Petrenko A.A., Ulyankina A.A., Smirnova N.V. // Plasticheskie massy. – 2024. – (1):40-43. (In Russ.). – <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-40-43>.
3. **Petrenko D.S.** Effect of isocyanate type on thermal and mechanical properties of bio-based polyester-urethane-acrylate as a polymer matrix / D.S. Petrenko, V.A. Klushin, A.A. Petrenko, N.V. Smirnova, A.A. Ulyankina. // Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Techn. nauki=Bulletin of Higher Educational Institutions. North Caucasus Region. Technical Sciences. – 2025. – (2):49-56. (In Russ.). – <http://dx.doi.org/10.17213/1560-3644-2025-2-49-56>.

Статьи, опубликованные в материалах научных конференций

1. **Петренко Д. С.** Ненасыщенные сложные полиэфиры из биомассы как связующие для композитов на основе арамидных волокон / Петренко Д. С., Клушин В. А., Ульянкина А. А. // С 56 Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный. – 2021. – Т. 29. – С. 47.
2. **Петренко Д.С.** Синтез полиэфирмалеинатов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого растительного сырья / Д.С. Петренко, А.А. Зеленская, В.А. Клушин // В 76 XVIII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука Юга России: достижения и перспективы»: тезисы докладов. - Ростов-на-Дону: Изд-во ЮНЦ РАН. – 2022. – С. 300.
3. Зеленская А.А. Синтез непереломной полиэфирной смолы на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого растительного сырья / Зеленская А.А., Петренко Д.С., Клушин В.А. // Т 299 Тезисы докладов IV Workshop «Водородная маевка» 28 апреля - 2 мая 2022 года, п. Мезмай, Россия / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик. – 2022. – С. 42.
4. **Петренко Д.С.** Синтез полиэфир-уретанов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого растительного сырья / Петренко Д.С., Зеленская А.А., Клушин В.А., Буракова Л. А. // Т 299 Тезисы докладов IV Workshop «Водородная маевка» 28 апреля - 2 мая 2022 года, п. Мезмай, Россия / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик. – 2022. – С. 42.
5. **Петренко Д.С.** Синтез полиэфир-уретанакрилатов на основе 2,5 фурандикарбоновой кислоты из возобновляемого сырья / Петренко Д.С., Зеленская А.А., Клушин В.А. // Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения [Текст]: Материалы XVIII Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр». – 2022. – С. 428.
6. **Петренко Д.С.** 2,5-фурандикарбоновая кислота, как основа для создания биокompозитов / Д.С. Петренко, А.А. Петренко, В.А. Клушин // Н 34 Научная школа «Зеленое будущее» для молодых ученых, аспирантов и студентов. г. Новочеркасск, 28.05.2023 г. -02.06.2023 г.: Тезисы докладов / Южно-Российский государственный

политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Изд-во «НОК». – 2023. – С. 240.

7. **Петренко Д.С.** Композиционные материалы с полиэфир-уретанакрилатной матрицей на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты для нужд водородной энергетики / Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А. // Т 299 Тезисы докладов V научно-практической конференции «Водородная маевка» 26 апреля - 1 мая 2023 года, п. Мезмай, Россия / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик. – 2023. – С. 37.
8. **Петренко Д.С.** Полиэфир-уретанакрилатная матрица на основе возобновляемого сырья для гибридных композиционных материалов / Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А., Королев Ю.В. // Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр». – 2023. – С. 504.
9. **Петренко Д.С.** Новые композиционные материалы со связующим на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты для различных отраслей промышленности / Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А. // Т 299 Тезисы докладов VI научно-практической конференции «Водородная маевка» 22 - 26 апреля 2024 года, п. Мезмай, Россия / Юж.-Рос. гос. политехн. ун-т (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск: Лик. – 2024. – С. 52.
10. **Петренко Д.С.** Полиэфир-уретанакрилатное связующее на основе возобновляемого растительного сырья / Петренко Д.С., Петренко А.А., Клушин В.А. // Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XX Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр». – 2024. – С. 382.
11. **Петренко Д.С.** Новые связующие для композиционных материалов на основе 2,5-фурандикарбоновой кислоты / Петренко Д.С., Петренко А.А., Юрьева Т.М., Клушин В.А. // П 75 VIII Международный научный семинар «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 6 июня 2024 г. Иваново – Ханой: Сборник трудов. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. – 2024. – С. 68.
12. **Петренко Д.С.** Модификация глицерином полиэфир-уретанакрилатной матрицы на основе возобновляемого растительного сырья / Петренко Д.С., Юрьева Т.М., Глобин Б.С., Клушин В.А. // Н 76 Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XXI Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Издательство «Принт Центр». – 2025. – С. 378.

Патенты

1. Смирнова Н.В. Патент РФ 2760519, МПК C08G 63/16; C08G 63/18; C08G 63/52; C08G 63/54; C08G 63/66; C08G 63/672; C08G 63/676. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол / Смирнова Н.В., Клушин В.А., **Петренко Д.С.** № 2020139558; заявл. 02.12.2020; опубл. 26.11.2021. Бюл. № 33.
2. **Петренко Д.С.** Патент РФ 2856561, МПК C08G 18/672; C08G 18/10; C08G 18/4205; C08G 18/4244; C08G 18/4247; C08G 18/7621. Способ получения ненасыщенных полиэфирных смол / **Петренко Д.С.**, Клушин В.А., Ульянкина А.А. № 2025118347; заявл. 02.07.2025; опубл. 24.02.2026 Бюл. № 6